

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 271/06 (2006.01)

C07C 269/04 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02159318.3

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1281580C

[22] 申请日 2002.12.26 [21] 申请号 02159318.3

[30] 优先权

[32] 2001.12.28 [33] JP [31] 2001-398911

[71] 专利权人 三井武田化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 吉田力 佐佐木祐明 黑岩巧

平田文明

审查员 朱宝华

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 龙 淳 彭益群

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

制备氨基甲酸酯的方法及制备异氰酸酯的方法

[57] 摘要

一种制备氨基甲酸酯的方法，该方法可以用简单的方式以低成本制备具有高选择率和高产率的氨基甲酸酯，以及一种制备异氰酸酯的方法，该方法可以用氨基甲酸酯制备方法制备的氨基甲酸酯来制备工业上使用的异氰酸酯。选自脂族胺、脂环胺和芳烷基胺的非芳香胺与烷基芳基碳酸酯反应，从而制备氨基甲酸酯。而且，对这样获得的氨基甲酸酯进行热分解，从而制备异氰酸酯。当用这种方式制备氨基甲酸酯时，可以用简单的设备以高产率获得具有高选择率的氨基甲酸烷基酯。而且，当用这种方式制备异氰酸酯时，可以用简单的方式且有效地制备工业上用作聚氨酯原材料的聚异氰酸酯。

1. 一种制备氨基甲酸酯的方法，其中选自脂族胺、脂环胺和芳烷基胺的非芳香胺与用下述通式（1）表示的烷基芳基碳酸酯在不需要催
5 化剂的条件下反应：



- 其中 R^1 代表碳原子数在 1~8 之间的直链或支链饱和烃基基团或碳原子数在 5~10 之间的脂环饱和烃基基团， R^2 代表可以具有一个取代基的碳原子数在 6~18 之间的芳基基团，取代基选自羟基基团、卤
10 素原子、氰基基团、氨基基团、羧基基团、烷氧基基团、芳氧基、烷硫基以及芳硫基基团。

2. 根据权利要求 1 所述的制备氨基甲酸酯的方法，其中所述烷基芳基碳酸酯是甲基苯基碳酸酯。

15

3. 根据权利要求 1 所述的制备氨基甲酸酯的方法，其中含有至少 1wt% 的烷基芳基碳酸酯的原料被用作烷基芳基碳酸酯，所述烷基芳基碳酸酯是通过二烷基碳酸酯与苯酚或其衍生物的酯交换反应获得的。

- 20 4. 根据权利要求 1 所述的制备氨基甲酸酯的方法，其中所述非芳香胺是选自下述的至少一种化合物：1,6-己二胺，异佛尔酮二胺，1,3-双(氨甲基)环己烷，1,4-双(氨甲基)环己烷，4,4'-亚甲基双(环己胺)，2,5-双(氨甲基)双环[2,2,1]庚烷，2,6-双(氨甲基)双环[2,2,1]庚烷，1,3-双(氨甲基)苯和 1,4-双(氨甲基)苯。

25

5. 根据权利要求 1 所述的制备氨基甲酸酯的方法，其中所述非芳香胺是氨基酸及其衍生物。

- 30 6. 一种制备异氰酸酯的方法，该方法包括通过选自脂族胺、脂环胺和芳烷基胺的非芳香胺与用下述通式（1）表示的烷基芳基碳酸酯在

不需要催化剂的条件下反应制备氨基甲酸酯的步骤，和通过对所得到的氨基甲酸酯进行热分解制备异氰酸酯的步骤：



其中 R^1 代表碳原子数在 1~8 之间的直链或支链饱和烃基基团或碳原子数在 5~10 之间的脂环饱和烃基基团， R^2 代表可以具有一个取代基的碳原子数在 6~18 之间的芳基基团，取代基选自羟基基团、卤素原子、氰基基团、氨基基团、羧基基团、烷氧基基团、芳氧基、烷硫基以及芳硫基基团。

制备氨基甲酸酯的方法及制备异氰酸酯的方法

技术领域

- 5 本发明涉及一种制备氨基甲酸酯的方法，和一种用制备氨基甲酸酯的方法制备的氨基甲酸酯来制备异氰酸酯的方法。

背景技术

- 10 氨基甲酸烷基酯是有机化合物，其可以作为医药、农业用化学药品等等的原材料；多种精细化学药品的原材料；醇类分析的试剂；以及用于多种用途的工业原材料。

- 已知有多种用于制备氨基甲酸烷基酯的方法，包括（1）异氰酸酯与醇反应的方法，（2）氯甲酸酯与胺在存在碱的条件下反应的方法，（3）光气与醇和胺反应的方法，（4）尿素与醇反应的方法，（5）二甲基碳酸酯与甲酰胺反应的方法，和（6）二烷基碳酸酯与胺反应的方法。
- 15

 在最近几年，已经开展了许多研究，不使用任何光气，用氨基甲酸烷基酯作为原材料用于制备异氰酸酯。

- 异氰酸酯是一种含有异氰酸酯基团的有机化合物，并且被广泛用作聚氨酯的原材料。工业上用胺和光气反应（光气化作用）来制备异氰酸酯。然而，光气是剧毒且腐蚀性的，并且不便于处理。在最近几年，已经提出了多种经济地制备异氰酸酯的方法，根据这些方法，在用二烷基碳酸酯从胺制备出氨基甲酸酯之后，将得到的氨基甲酸酯进行热分解，从而制备异氰酸酯（例如，日本特开平 7(1995)-165696，6(1994)-172292 和 9(1997)-249633）。
- 20

- 25 然而，上面提出的制备氨基甲酸烷基酯的方法有下述缺点。方法（1）的缺点是，必须用刺激性异氰酸酯作为原材料，从而需要仔细地处理。方法（2）的缺点是，所用碱的摩尔数必须等于或大于等克分子数。方法（3）的缺点是，光气是剧毒且腐蚀性的，并且在反应中必须使用碱。方法（4）和（5）的缺点是，反应必须在高温或高压下进行。

- 30 在方法（6）中，二甲基碳酸酯被用作二烷基碳酸酯（这是已知的，

例如从日本特公昭 51(1976)-33095, 日本特开昭 57(1982)-82361, 和美国专利 4,395,565 可知)。在该方法中, 在存在路易斯酸、铅、钛或锆催化剂, 或存在碱金属或碱土金属的醇化物的条件下, 使二甲基碳酸酯与胺反应。然而, 该方法的实例表明反应率通常很低, 并且反应也容易产生作为副产品的 N-甲基化合物。由于这个原因, 方法 (6) 的缺点是, 很难提供氨基甲酸酯的时空产率 (STY) 的改进。

另一方面, 例如, 日本特开昭 64(1989)-85956 描述了一种作为抑制 N-甲基化反应的方法, 通过连续地或间断地加入胺和碱金属或碱土金属的醇化物催化剂的方法。

然而, 由于该方法需要大量醇化物催化剂以高产率来制备氨基甲酸酯, 所以不可避免地增加了生产成本。另外, 由于催化剂被中和, 所以产生了大量盐, 结果对氨基甲酸酯的回收和纯化增加了相当大的负担。

进一步, 已经提出了一种可供选择的方法, 例如, 日本特开平 6(1994)-128215 教导了一种从烷基芳基碳酸酯和芳香族胺制备氨基甲酸烷基酯的方法。在该方法中, 一种含氮杂环化合物被用作催化剂。然而, 该方法的缺点是, 需要使用大量催化剂, 并且产率不能得到提高。

在先前描述的制备异氰酸酯的方法中, 在用二烷基碳酸酯从胺制备出氨基甲酸酯之后, 使得到的氨基甲酸酯进行热分解。然而, 正如所描述的, 例如, 在日本特开昭 64(1989)-85956 的实施例, 当将碱催化剂与氨基甲酸酯一起加热时, 氨基甲酸酯发生了进一步的变化, 变成了一种非计划中的高沸点物质。由于这个原因, 中和过程是不可避免的。事实上, 有必要在氨基甲酸酯的热分解过程之前, 通过加入磷酸来中和氨基甲酸酯中的残余碱催化剂, 并通过洗涤去除过量加入的磷酸。

发明内容

本发明的一个目的是提供一种制备氨基甲酸酯的方法, 该方法可以用简单的方式以低成本制备具有高选择率和高产率的氨基甲酸酯, 并且提供了一种制备异氰酸酯的方法, 该方法可以用氨基甲酸酯制备

方法获得的氨基甲酸酯来工业化制备异氰酸酯。

本发明提供了一种制备氨基甲酸酯的方法，其中选自脂族胺、脂环胺和芳烷基胺的非芳香胺与用下述通式（1）表示的烷基芳基碳酸酯反应：



（其中 R^1 代表烷基基团， R^2 代表可以有一个取代基的芳基基团）。

在本发明所述制备氨基甲酸酯的方法中，优选地烷基芳基碳酸酯是甲基苯基碳酸酯。而且，优选地含有至少 1wt% 的烷基芳基碳酸酯的原料被用作烷基芳基碳酸酯，其中原料中所含的烷基芳基碳酸酯是通过二烷基碳酸酯与苯酚或其衍生物的酯交换反应获得的。

10 优选地，非芳香胺是选自下述的至少一种化合物：1,6-己二胺，异佛尔酮二胺，1,3-双(氨甲基)环己烷，1,4-双(氨甲基)环己烷，4,4'-亚甲基双(环己胺)，2,5-双(氨甲基)双环[2,2,1]庚烷，2,6-双(氨甲基)双环[2,2,1]庚烷，1,3-双(氨甲基)苯和 1,4-双(氨甲基)苯。非芳香胺可以是氨基酸及其衍生物。

进一步，本发明提供了一种制备异氰酸酯的方法，该方法包括如下通过选自脂族胺、脂环胺和芳烷基胺的非芳香胺与用下述通式（1）表示的烷基芳基碳酸酯反应制备氨基甲酸酯的步骤，和通过对所得到的氨基甲酸酯进行热分解制备异氰酸酯的步骤：



（其中 R^1 代表烷基基团， R^2 代表可以有一个取代基的芳基基团）。

25 本发明所述制备氨基甲酸酯的方法，可以使得简单地通过充分地混合非芳香胺和烷基芳基碳酸酯制备具有高选择率和高产率的氨基甲酸烷基酯。此外，由于本发明的制备方法不需要复杂的后处理过程，所以可以以低成本制备和有效地制备氨基甲酸酯。而且，该制备方法可以使含有烷基芳基碳酸酯的原料被用作烷基芳基碳酸酯。

而且，本发明所述用于制备异氰酸酯的方法可以使得聚异氰酸酯工业上用作以简单方式和有效地制备聚氨酯的原材料。

30 下边将描述一种用于制备本发明的氨基甲酸酯（“氨基甲酸酯（carbamate）”也被称作“氨基甲酸酯（carbamic acid ester）”）的方法。根据本发明的用于制备氨基甲酸酯的方法，选自脂族胺、脂环胺和芳

烷基胺的非芳香胺与用下述通式 (1) 表示的烷基芳基碳酸酯反应:



(其中 R^1 代表烷基基团, R^2 代表可以有一个取代基的芳基基团)。

在本发明中所用的非芳香胺是一种含有氨基的有机化合物; 其含有至少一个伯氨基基团或仲氨基基团, 并且没有与芳族环直接结合的氨基基团, 并且选自脂族胺、脂环胺和芳烷基胺。含有氨基的有机化合物在分子结构中可以含有一个稳定的键或官能团, 如醚、硫醚、酯、磺酸基团或羰基基团, 以及卤素原子。

可以使用的脂族胺包括, 例如, 脂族伯直链一元胺或支链一元胺, 如甲胺、乙胺、正丙胺、异丙胺、丁胺、戊胺、己胺、正辛胺、2-乙基己基胺、癸胺、十二烷胺和十八胺; 碳原子数在 2~20 之间的脂族仲一元胺, 如二甲胺、二乙胺、N-甲基乙胺、二-正辛胺和 N-甲基环戊胺; 脂族双胺, 如 1,2-二氨基乙烷、1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、1,6-己二胺、1,7-二氨基庚烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、1,12-二氨基十二烷、2,2,4-三甲基己二胺、2,4,4-三甲基己二胺、四亚甲基二胺、1,12-二氨基十二烷和 1,2-双(氨基乙硫基)乙烷; 脂族三胺, 如 1,2,3-三氨基丙烷、三氨基己烷、三氨基壬烷、三氨基十二烷、1,8-二氨基-4-氨基甲基辛烷、2,6-二氨基己酸-2-氨基乙酯、1,3,6-三氨基己烷、1,6,11-三氨基十一烷、三氨基环己胺和 3-氨基-1,6-氨基己烷; 以及氨基酸, 如精氨酸、 β -丙氨酸、丙氨酸、肌氨酸、鸟氨酸、 γ -氨基丁酸、 α -氨基异丁酸、甘氨酸、缬氨酸、正缬氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、苏氨酸、丝氨酸、甲硫氨酸、天冬氨酸、谷氨酸、谷氨酰胺、蓖麻毒、羟基蓖麻毒、组氨酸、半胱氨酸和天冬氨酸。这些氨基酸可以是侧链官能团受到保护的氨基酸, 或者可以是含有旋光异构体或其衍生物如酯或其盐的外消旋混合物。

脂族胺包括, 例如, 含有氨基基团的聚氧化烯, 如聚氧化丙二胺和含有氨基基团的聚硅氧烷化合物。

可以使用的脂环胺包括, 例如, 脂环伯一元胺, 如环丙胺、环丁胺、环戊胺、环己胺和氢化的甲苯胺; 脂环仲一元胺, 如 N-甲基环戊胺; 脂环二胺, 如二氨基环丁烷、异佛乐酮二胺(3-氨基-3,5,5-三甲基环己胺)、1,2-环己二胺、1,3-环己二胺、1,4-环己二胺、1,3-双(氨基)

环己烷、1,4-双(氨甲基)环己烷、4,4'-亚甲基双(环己胺)、2,5-双(氨甲基)双环[2,2,1]庚烷、2,6-双(氨甲基)双环[2,2,1]庚烷、氢化的 2,4-甲苯二胺和氢化 2,6-甲苯二胺；以及氨基酸，如脯氨酸和羟基脯氨酸。这些氨基酸可以是侧链官能基团受到保护的氨基酸，或者可以是含有旋光异构体或其衍生物如酯或其盐的外消旋混合物。

可以使用的芳烷基胺包括，例如，芳烷基伯一元胺，如苄胺；芳烷基仲一元胺，如 N-甲基苄胺；芳烷基二胺，如 1,3-双(氨甲基)苯和 1,4-双(氨甲基)苯；以及氨基酸，如苯基丙氨酸、酪氨酸、色氨酸和苯基甘氨酸。这些氨基酸可以是侧链官能基团受到保护的氨基酸，或者可以是含有旋光异构体或其衍生物如酯或其盐的外消旋混合物。

在这些非芳香胺中，优选使用在工业上用作聚异氰酸酯前体的二胺，如 1,6-己二胺、异佛乐酮二胺、1,3-双(氨甲基)环己烷、1,4-双(氨甲基)环己烷、4,4'-亚甲基双(环己胺)、2,5-双(氨甲基)双环[2,2,1]庚烷、2,6-双(氨甲基)双环[2,2,1]庚烷、1,3-双(氨甲基)苯和 1,4-双(氨甲基)苯。

这些非芳香胺可以被单独使用或者两种或多种组合使用。

在本发明中所用的烷基芳基碳酸酯是用下述式 (1) 表示的：



(其中 R^1 代表烷基基团， R^2 代表可以有一个取代基的芳基基团，)。

在上述给出的式 (1) 中，用 R^1 代表的烷基基团包括，例如，碳原子数在 1~8 之间的直链或支链饱和烃基基团，如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、异辛基和 2-乙基己基，以及碳原子数在 5~10 之间的脂环饱和烃基基团，如环己基和环十二烷基。

在上述给出的式 (1) 中，可以有用 R^2 表示的有一个取代基的芳基基团包括，例如，碳原子数在 6~18 之间的芳基基团，如苯基、甲苯基、二甲苯基、联苯、萘基、蒽基和菲基。取代基包括，例如，羟基基团、卤素原子（例如氯、氟、溴和碘）、氰基基团、氨基基团、羧基基团、烷氧基基团（例如碳原子数在 1~4 之间的烷氧基基团，如甲氧基、乙氧基、丙氧基和丁氧基）、芳氧基（例如苯氧基基团）、烷硫基（例如碳原子数在 1~4 之间的烷硫基，如甲硫基、乙硫基、丙硫基和丁硫基）以及芳硫基基团（例如苯硫基基团）。每一个相同基团或不

同基团的取代基的数目可以在 1~5 之间, 或优选地在 1~3 之间。

为了更具体, 优选地甲苯基碳酸酯被用作烷基芳基碳酸酯。

可以用任何已知的方法容易地制备上述引用的烷基芳基碳酸酯, 这些方法包括, 例如, 日本专利 1519075 中描述的通过二烷基碳酸酯和苯酚或其衍生物的酯交换反应制备烷基芳基碳酸酯的方法, 和 J. Org. Chem. 57, 3237(1992)中描述的从芳基氯甲酸酯和烷基醇制备烷基芳基碳酸酯的方法。

在本发明中, 由于不需要使用高水平纯化如再结晶和分馏纯化的烷基芳基碳酸酯, 所以可以使用上述提及的制备方法产生的反应溶液, 或者可以使用含有烷基芳基碳酸酯的原料。

例如, 当烷基芳基碳酸酯是用二烷基碳酸酯和苯酚或其衍生物制备的时, 通过二烷基碳酸酯和苯酚或其衍生物的酯交换反应制备的烷基芳基碳酸酯的含有不低于 1wt%, 或优选地不低于 10~100wt%的原料可以被用作本发明所述制备方法的烷基芳基碳酸酯。

正如上文所提及的, 当考虑到烷基芳基碳酸酯是用二烷基碳酸酯和苯酚反应制备的时, 在后文提及的方法中, 通过在存在二烷基碳酸酯和苯酚的情况下加入胺, 或者通过加入二烷基碳酸酯、苯酚和胺来制备氨基甲酸酯是切实可行的。

在本发明所述制备氨基甲酸酯的方法中, 上述提及的非芳香胺与上述提及的烷基芳基碳酸酯反应。非芳香胺与烷基芳基碳酸酯反应, 例如以这样的方式, 即在温和的条件下, 以下述给出的预定比例将非芳香胺和烷基芳基碳酸酯加入反应容器中, 如果需要, 向其中加入反应溶剂。

所加入的烷基芳基碳酸酯的量必须等于或大于非芳香胺的氨基基团的摩尔数。由于这个原因, 在该反应中烷基芳基碳酸酯本身可以被用作反应溶剂。为了更精确, 所加入的烷基芳基碳酸酯的量通常在 1~50 倍的水平, 或优选地 1.01~30 倍, 或进一步优选地 1.02~15 倍, 差不多是与非芳香胺的氨基基团数相应的摩尔数。如果所加入的烷基芳基碳酸酯的量大于上述数据, 那么在随后的分离步骤或纯化步骤中将消耗相当多的能量, 从而不适合用于工业生产。另一方面, 如果所加入的烷基芳基碳酸酯的量小于上述数据, 那么将提供这样的结果, 即

反应率将随着反应过程的进行而降低。

反应溶剂对该反应来说不是必要的，但反应溶剂的混合可以提供改进的可操作性。对于反应溶剂没有特定限制，只要它对于非芳香胺和烷基芳基碳酸酯没有活性或者是低活性的。可以使用的反应溶剂包括，例如，脂族醇（例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇和异丁醇），脂族烃（例如己烷、戊烷、石油醚、挥发油、环十二烷和蔡烷），芳香烃（例如苯、甲苯、二甲苯、乙苯、异丙苯、丁苯、环己苯、四氢化蔡、氯苯、邻二氯苯、甲基蔡、氯奈、二苳甲苯、三苯甲烷、苯基蔡、联苯、二乙基联苯和三乙基联苯），醚（例如二乙醚、二异丙醚、二丁醚、苯甲醚、二苯醚、四氢呋喃、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、二甘醇甲醚、二甘醇乙醚），酯（例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸戊酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸双二苯乙酮酯、邻苯二甲酸二癸酯），腈（例如乙腈、丙腈、己二腈和苳腈），脂族卤代烃（例如二氯甲烷、氯仿、1,2-二氯乙烷、1,2-二氯丙烷和 1,4-二氯丁烷），酰胺（例如二甲基甲酰胺和二甲基乙酰胺），硝基化合物（例如硝基甲烷和硝基苯），苯酚或其衍生物（例如苯酚和甲酚），石碳酸酯（例如二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、二丙基碳酸酯和二丁基碳酸酯），用于普通用途的载热油（例如从 Nippon Steel Chemical Co., Ltd.获得的 Therm-S 系列，200S、300、600、700、800、900、1000S（产品名称），和从 Soken Chemical & Engineering Co., Ltd.获得的 Neo SK-OIL 1300、1400、170、240、330、KSK-OIL 260、280（产品名称）），N-甲基吡咯烷士定酮（N-methyl pyrrolizinone），N,N-二甲基咪唑啉酮，二甲基亚砷和水。

在这些反应溶剂中，根据效率和可操作性，优选使用脂族醇、脂族烃、芳香烃、苯酚和石碳酸酯。这些反应溶剂可以被单独使用，或者两种或多种组合使用。

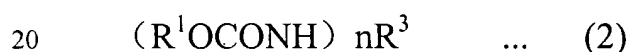
对于所用反应溶剂的量没有特定限制，只要作为反应产物的氨基甲酸酯可以被充分溶解。在工业上，优选地所用反应溶剂的量应该尽可能地最小化，这是因为考虑到必须从反应溶液中回收反应溶剂并且为了可能地降低回收所消耗的能量，以及考虑到当使用大量反应溶剂时，反应的底物浓度和反应率会降低。为了更精确，以重量计算，每

份非芳香胺所用反应溶剂的量通常在 0.01~50 份之间, 或优选地在 0.1~10 份之间。

在该反应中, 尽管反应温度是, 例如, 在 0~200℃之间, 或优选地在 20~150℃之间, 或更优选地在 30~100℃之间, 但反应温度依赖于原材料的种类即非芳香胺和烷基芳基碳酸酯, 以及反应溶剂的种类而不同。反应可以在任何适当的大气压、增加的气压或降低的气压下进行, 没有任何特定限制。

该反应不需要催化剂即可进行, 但如果需要可以加入催化剂。可以使用的催化剂包括, 例如, 已知的氨基甲酸酯制备催化剂和酯交换催化剂, 如路易斯酸、碱金属盐、碱土金属盐、III 和IV族金属盐、含氮化合物、过渡金属盐或其复合物。

在上述提及的条件下, 该反应通过在反应容器中搅拌或混合非芳香胺和烷基芳基碳酸酯而进行。为了更精确, 例如, 非芳香胺被滴加入烷基芳基碳酸酯, 并且通过搅拌将其混合。这使得可以在室温下以高产率制备具有高选择性的烷基芳基碳酸酯。作为这种情况的结果, 例如, 当非芳香胺和烷基芳基碳酸酯在没有催化剂的情况下互相反应时, 在反应结束后, 该反应提供这样的结果, 即反应溶液中含有过量的(未反应的)烷基芳基碳酸酯、反应溶剂、用下述通式(2)表示的氨基甲酸酯反应产物:



(其中 R^1 表示上述给出的式(1)的 R^1 ; R^3 表示非芳香胺残基; n 表示非芳香胺的氨基基团的数目), 以及

用下述给出的通式(3)表示的芳基醇副产品:



(其中 R^2 表示上述给出的式(1)的 R^2)。

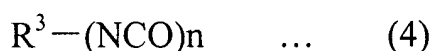
通过蒸馏和分离对这些过量的(未反应的)烷基芳基碳酸酯、溶剂和芳基醇进行回收, 从而容易地分离出所制备的氨基甲酸酯。该反应一般不需要后处理过程, 如催化剂的分离。如果需要, 通过洗涤、中和、再结晶、蒸馏、升华、柱层析或者类似步骤对所得到的氨基甲酸酯进一步纯化。

因此, 该制备方法可以使得, 仅通过充分地混合非芳香胺和烷基

芳基碳酸酯，就能以高产率制备具有高选择性的氨基甲酸烷基酯。此外，该方法需要简单的设备和器材，不需要复杂的后处理过程。因此，本发明的方法可以以低成本且有效地制备氨基甲酸烷基酯。

5 本发明包括一种通过对用上述的氨基甲酸酯的制备方法获得的氨基甲酸酯进行热分解来制备异氰酸酯的方法。

根据本发明所述的制备异氰酸酯的方法，对用上述制备氨基甲酸酯的方法获得的氨基甲酸酯进行热分解，从而制备与上述非芳香胺相应的用下述通式（4）表示的异氰酸酯：



10 （其中 R^3 表示上述给出的式（2）的 R^3 ， n 表示上述式（2）的 n ），以及

用下述式（5）表示的烷基醇副产品：



（其中 R^1 表示上述给出的式（1）的 R^1 ）。

15 对热分解没有特定限制。可以使用已知的分解方法，如液相法和气相法。优选地，以液相法进行热分解，或者在反应蒸馏中进行，其中作为副产品产生的烷基醇从系统中被分离出来。

热分解温度通常最高为 350℃，或优选地在 80～350℃之间，或进一步优选地在 100～300℃之间。在低于 80℃的热分解温度下，可能不能获得适合于实际应用反应率。另一方面，在高于 350℃的热分解温度下，可能发生不期望的副反应，如异氰酸酯的聚合。而且，优选地，热分解反应下的压强是使得所获得的烷基醇在上述指定的热分解温度下被蒸发的压强。根据设备和用途以及适合于实际应用的益处，优选地压强在 0.133～90kPa 之间。

25 尽管纯化的氨基甲酸酯用于热分解中已经很好，但可以继续对在反应后通过芳基醇的回收和分离获得的氨基甲酸酯原料进行热分解。

进一步，如果需要，可以加入催化剂和非活性溶剂。尽管加入时间依赖于催化剂和非活性溶剂的种类，但可以在制备氨基甲酸酯的反应进行时，大约在反应后进行蒸馏和分离时，或者大约在分离氨基甲酸酯时加入催化剂和非活性溶剂。

30 至少一种用于异氰酸酯和用于制备氨基甲酸乙酯的羟基基团的反

应中的化合物被用于热分解的分解催化剂，这些化合物为金属、氧化物、卤化物、羧化物、磷酸盐和有机金属化合物，其中金属选自 Sn、Sb、Fe、Co、Ni、Cu、Cr、Ti、Pb、Mo 和 Mn。在这些材料中，由于 Fe、Sn、Co、Sb 和 Mn 表现出抑制副产品产生的效果，所以它们被优选地用于热分解中。

可以使用的 Sn 金属催化剂包括，例如，氧化锡、氯化锡、溴化锡、碘化锡、甲酸锡、乙酸锡、草酸亚锡、辛酸锡、硬脂酸锡、油酸锡、磷酸锡、二氯二丁基锡、二月桂酸二丁基锡和 1,1,3,3-四丁基-1,3-二月桂基氧代二锡氧烷。

可以使用的 Fe、Co、Sb 和 Mn 金属催化剂包括，例如，其乙酸盐、苯甲酸盐、环烷酸盐和乙酰丙酮化物。

应该注意到，作为金属或其化合物，反应中每份反应溶剂所用催化剂的量优选地在 0.0001~5wt% 之间，或优选地在 0.001~1wt% 之间。

而且，为了有效地产生热分解反应，非活性溶剂至少对氨基甲酸酯和异氰酸酯是非活性的，并且优选地非活性溶剂的沸点也比所产生的异氰酸酯的沸点高。可以使用的非活性溶剂包括，例如，酯，例如邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二癸酯和邻苯二甲酸双十二酯，惯例地用作加载热体的芳香烃或脂族烃，例如二苯甲苯、三苯甲烷、苯基萘、联苯、二乙基联苯和三乙基联苯。以重量计算，每份氨基甲酸酯所用非活性溶剂的量在 0.001~100 份之间，或优选地在 0.01~80 份之间，或进一步优选地载 0.1~50 份之间。可以以分批反应法进行热分解反应，其中将氨基甲酸酯、催化剂和非活性溶剂分批加入，或者以连续反应法进行，其中在降低的压强下将氨基甲酸酯加入含有催化剂的非活性溶剂中。

因此，正如上边所提及的，在该热分解反应中，对用上述方式获得的氨基甲酸酯进行热分解，从而制备与非芳香胺相应的异氰酸酯。因此，例如，可以用简单的方式有效地制备工业上被用作聚氨酯的原材料的聚异氰酸酯。

虽然迄今为止已经描述了制备氨基甲酸酯的方法和制备异氰酸酯的方法，但本发明的制备方法可以包括一些其它的已知过程，例如首端过程(head end process)如脱水过程，中间过程，或后处理过程如纯化

过程和回收过程。

实施例

尽管在下边将进一步参考实施例对本发明进行更详细的描述，但
5 本发明不限于任何实施例。

实施例 1

在用氮气取代 200mL 四颈玻璃烧瓶中的空气后，将 45.6 克（0.30 摩尔）甲基苯基碳酸酯和 58.8 克甲醇加入烧瓶中，然后在室温下边搅拌边滴加 11.6 克（0.10 摩尔）1,6-己二胺，其中所述四颈玻璃烧瓶带有一个回流冷凝器、一个温度计、一个氮气入口接头、一个滴液漏斗和一个搅拌器。然后使它们在 50°C 下彼此反应 3 小时，然后取出一部分反应混合物用作样品，并且用 1N 盐酸对该样品进行电势滴定测量。结果是，1,6-己二胺转化率为 99.5% 或更高。而且，从使用气相色谱法对反应混合物的定量分析发现，制备出 1,6-双(甲氧羰基氨基)己烷，其产
10 率为 99.9%。

从而，在将反应混合物转移进 200mL 烧瓶中之后，在降低的压力下（0.67kPa）加热烧瓶，以便蒸馏掉反应混合物的挥发部分，其中烧瓶带有一个毛细管、一个温度计和一个蒸馏头。结果，23.2 克 1,6-双(甲氧羰基氨基)己烷的粗晶体被留在了烧瓶中。在将粗晶体溶解在少量甲
20 醇中后，将 90 克二乙醚加入反应混合物中，并且充分混合。然后，过滤沉淀晶体。在干燥后，晶体的重量为 22.6 克（97.7% 的分离产率）。

用 FT-IR、MS 谱和 $^1\text{H-NMR}$ 来识别分离的晶体。从 IR 谱观察到，N-H 拉伸 3335cm^{-1} ，C=O 拉伸 1686cm^{-1} ，和 N-H 形变振动 1530cm^{-1} 。从 MS 谱观察到 $(\text{M}^+)=232$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 光谱在下边给出。

25 $^1\text{H-NMR}$ 谱 (CDCl_3 , TMS; ppm)

1.35 (t, 4H)

1.50 (m, 4H)

3.15 (m, 4H)

3.70 (s, 6H)

30 4.65-4.85 (b, 2H)

实施例 2

在用氮气取代 200mL 四颈玻璃烧瓶中的空气后，将 76.1 克（0.30 摩尔）粗甲基苯基碳酸酯（一种通过二甲基碳酸酯和苯酚的酯交换反应合成的反应溶液，并且简单蒸馏，以重量计算，含有 60 重量份甲基苯基碳酸酯、26 重量份苯酚和 9 重量份二甲基碳酸酯的混合物，其中组成比率是用气相色谱仪测量的）和 28.5 克甲醇加入烧瓶中，然后在室温下边搅拌边滴加 11.6 克（0.10 摩尔）1,6-己二胺，其中所述四颈玻璃烧瓶带有一个回流冷凝器、一个温度计、一个氮气入口接头、一个滴液漏斗和一个搅拌器。然后使它们在 50℃ 下彼此反应 4 小时，然后取出一部分反应混合物用作样品，并且用 1N 盐酸对该样品进行电势滴定测量。结果是，1,6-己二胺转化率为 99.5% 或更高。而且，从使用气相色谱法对反应混合物的定量分析发现，制备出 1,6-双(甲氧羰基氨基)己烷，其产率为 99.9%。

实施例 3

在用氮气取代 200mL 四颈玻璃烧瓶中的空气后，将 45.6 克（0.30 摩尔）甲基苯基碳酸酯和 63.3 克甲醇加入烧瓶中，然后在室温下边搅拌边滴加 13.6 克（0.10 摩尔）1,3-双(氨甲基)苯，其中所述四颈玻璃烧瓶带有一个回流冷凝器、一个温度计、一个氮气入口接头、一个滴液漏斗和一个搅拌器。然后使它们在 60℃ 下彼此反应 10 小时，然后取出一部分反应混合物用作样品，并且用 1N 盐酸对该样品进行电势滴定测量。结果是，1,3-双(氨甲基)苯转化率为 99.0% 或更高。而且，从使用气相色谱法对反应混合物的定量分析发现，制备出 1,3-双(甲氧羰基氨甲基)苯，其产率为 99.7%。

实施例 4

在用氮气取代 200mL 四颈玻璃烧瓶中的空气后，将 45.6 克（0.30 摩尔）甲基苯基碳酸酯和 68.1 克甲醇加入烧瓶中，然后在室温下边搅拌边滴加 14.2 克（0.10 摩尔）1,3-双(氨甲基)环己烷，其中所述四颈玻璃烧瓶带有一个回流冷凝器、一个温度计、一个氮气入口接头、一个滴液漏斗和一个搅拌器。然后使它们在 60℃ 下彼此反应 8 小时，然后

取出一部分反应混合物用作样品，并且用 1N 盐酸对该样品进行电势滴定测量。结果是，1,3-双(氨甲基)环己烷转化率为 99.0%或更高。而且，从使用气相色谱法对反应混合物的定量分析发现，制备出 1,3-双(甲氧羰基氨甲基)环己烷，其产率为 99.9%。

5

实施例 5

在用氮气取代 200mL 四颈玻璃烧瓶中的空气后，将 82.2 克（0.54 摩尔）甲基苯基碳酸酯加入烧瓶中，然后在室温下边搅拌边滴加 17.0 克（0.10 摩尔）异佛尔酮二胺，其中所述四颈玻璃烧瓶带有一个回流
10 冷凝器、一个温度计、一个氮气入口接头、一个滴液漏斗和一个搅拌器。然后使它们在 60℃下彼此反应 6 小时，然后取出一部分反应混合物用作样品，并且用 1N 盐酸对该样品进行电势滴定测量。结果是，异佛尔酮二胺转化率为 99.0%或更高。而且，从使用气相色谱法对反应混合物的定量分析发现，制备出异佛尔酮氨基甲酸二甲基酯，其产率
15 为 99.8%。

实施例 6

在用氮气取代 200mL 四颈玻璃烧瓶中的空气后，将 45.6 克（0.30 摩尔）甲基苯基碳酸酯和 30 克甲苯加入烧瓶中，然后在室温下边搅拌
20 边滴加 40.7 克（0.15 摩尔）十八胺，其中所述四颈玻璃烧瓶带有一个回流冷凝器、一个温度计、一个氮气入口接头、一个滴液漏斗和一个搅拌器。然后使它们在 60℃下彼此反应 2 小时，然后取出一部分反应混合物用作样品，并且用 1N 盐酸对该样品进行电势滴定测量。结果是，十八胺转化率为 99.0%或更高。而且，从使用气相色谱法对反应混合物的定量分析发现，制备出甲基 N-氨基甲酸十八烷基酯，其产率为 99.5
25 %。

实施例 7

在用氮气取代 200mL 四颈玻璃烧瓶中的空气后，将 45.6 克（0.30 摩尔）甲基苯基碳酸酯和 30 克甲苯加入烧瓶中，然后在室温下边搅拌
30 边滴加 19.4 克（0.15 摩尔）辛胺，其中所述四颈玻璃烧瓶带有一个回

流冷凝器、一个温度计、一个氮气入口接头、一个滴液漏斗和一个搅拌器。然后使它们在 60℃下彼此反应 2 小时，然后取出一部分反应混合物用作样品，并且用 1N 盐酸对该样品进行电势滴定测量。结果是，十八胺转化率为 99.0%或更高。而且，从使用气相色谱法对反应混合物的定量分析发现，制备出甲基 N-氨基甲酸辛基酯，其产率为 99.5%。

实施例 8

在用氮气取代 200mL 四颈玻璃烧瓶中的空气后，将 80.2 克（0.53 摩尔）甲基苯基碳酸酯加入烧瓶中，然后在室温下边搅拌边滴加 18.0 克（0.10 摩尔）1,2-双(2-氨基乙硫基)乙烷，其中所述四颈玻璃烧瓶带有一个回流冷凝器、一个温度计、一个氮气入口接头、一个滴液漏斗和一个搅拌器。然后使它们在 60℃下彼此反应 5 小时，然后取出一部分反应混合物用作样品，并且用 1N 盐酸对该样品进行电势滴定测量。结果是，十八胺转化率为 99.0%或更高。而且，从使用气相色谱法对反应混合物的定量分析发现，制备出 1,2-双(2-甲氧基羰基氨基乙硫基)乙烷，其产率为 99.0%。

实施例 9

在将 50ml 2M-NaOH 水溶液和 8.9 克(0.10 摩尔)肌氨酸加入 200mL 四颈玻璃烧瓶中后，在室温下搅拌，以便肌氨酸可以充分溶解在溶液中，从而制备肌氨酸钠盐溶液，其中所述四颈玻璃烧瓶带有一个回流冷凝器、一个温度计、一个氮气入口接头和一个搅拌器。然后，将 45.6 克（0.30 摩尔）甲基苯基碳酸酯加入上述溶液中，并在有力地搅拌下加入在 50℃下彼此反应 8 小时。然后，将反应混合物注入分液漏斗以分离有机层，并且将盐酸加入水层，以便将水层的 pH 调整到 pH3。用乙酸乙酯来萃取水层，并且用水洗涤乙酸乙酯。从使用气相色谱法对乙酸乙酯的定量分析发现，制备出 N-甲氧基羰基肌氨酸，产率为 90.5%。

实施例 10

在将 50ml 2M-NaOH 水溶液和 7.1 克(0.10 摩尔)甘氨酸加入 200mL

四颈玻璃烧瓶中后，在室温下搅拌，以便甘氨酸可以充分溶解在溶液中，从而制备肌氨酸钠盐溶液，其中所述四颈玻璃烧瓶带有一个回流冷凝器、一个温度计、一个氮气入口接头和一个搅拌器。然后，将 45.6 克（0.30 摩尔）甲基苯基碳酸酯加入上述溶液中，并在有力地搅拌下加入在 50℃ 下彼此反应 8 小时。然后，将反应混合物注入分液漏斗以分离有机层，并且将盐酸加入水层，以便将水层的 pH 调整到 pH3。用乙酸乙酯来萃取水层，并且用水洗涤乙酸乙酯。从使用气相色谱法对乙酸乙酯的定量分析发现，制备出 N-甲氧基羰基甘氨酸，产率为 91.4 %。

10

实施例 11

在将 50ml 2M-NaOH 水溶液和 8.9 克（0.10 摩尔）L-丙氨酸加入 200mL 四颈玻璃烧瓶中后，在室温下搅拌，以便 L-丙氨酸可以充分溶解在溶液中，从而制备 L-丙氨酸钠盐溶液，其中所述四颈玻璃烧瓶带有一个回流冷凝器、一个温度计、一个氮气入口接头和一个搅拌器。然后，将 45.6 克（0.30 摩尔）甲基苯基碳酸酯加入上述溶液中，并在有力地搅拌下加入在 50℃ 下彼此反应 8 小时。然后，将反应混合物注入分液漏斗以分离有机层，并且将盐酸加入水层，以便将水层的 pH 调整到 pH3。用乙酸乙酯来萃取水层，并且用水洗涤乙酸乙酯。从使用气相色谱法对乙酸乙酯的定量分析发现，制备出 N-甲氧基羰基 L-丙氨酸，产率为 91.5 %。

15

20

对比例 1

在用氮气取代 200mL 四颈玻璃烧瓶中的空气后，将 54.0 克（0.60 摩尔）二甲基碳酸酯和 58.8 克甲醇加入烧瓶中，然后在室温下边搅拌边滴加 11.6 克（0.10 摩尔）1,6-己二胺，其中所述四颈玻璃烧瓶带有一个回流冷凝器、一个温度计、一个氮气入口接头、一个滴液漏斗和一个搅拌器。然后，使它们在 70℃ 下彼此反应 16 小时，然后取出一部分反应混合物用作样品，并且用 1N 盐酸对该样品进行电势滴定测量。结果是，1,6-己二胺转化率为 71.9% 或更高。而且，从使用气相色谱法对反应混合物的定量分析发现，制备出 1,6-双(甲氧羰基氨基)己烷，产率

25

30

为 41.6%。也发现产生了 5.6%的 N-甲基化合物。

实施例 12

5 用一个 500mL 的烧瓶作为反应容器，其带有一个毛细管、一个温度计和一个带有冷凝器的分馏柱。随着 60℃热水流过冷凝器，将一个接受器与一个通过用冷甲醇冷却的冷阱的真空管道相连带有。在将实施例 1 中得到的 1,6-己二胺反应混合物注入烧瓶后，将烧瓶置于油浴中。然后，将烧瓶的压强降低到 0.67kPa，并且将油浴的温度升高到 90℃，以便蒸馏掉反应混合物的挥发部分，如未反应的甲基苯基碳酸酯以及苯酚副产品。

10 然后，在反应系统中的压强回到正常压强后，将 100 克 Therm S 1000S（从 Nippon Steel Chemical Co., Ltd.公司获得）和 0.15 克二月桂酸二丁基锡加入烧瓶中。然后，用氮气取代反应系统，然后将压强降低到 3.3kPa，并且将油浴的温度升高到 250℃，这样以允许内容物被分解 1 小时。在反应后，从使用气相色谱法对在接受器中收集的蒸馏物的定量分析发现，产生了 12.5 克（74.1%）1,6-己二异氰酸酯和 4.6 克（23.0%）单异氰酸酯。

实施例 13

20 用与实施例 12 相同的方式，对实施例 2 得到的 1,6-双(甲氧羰基氨基)己烷进行热分解反应，以获得 12.6 克（74.9%）1,6-己二异氰酸酯和 4.4 克（22.0%）单异氰酸酯。

实施例 14

25 用与实施例 12 相同的方式，对实施例 4 得到的 1,3-双(甲氧羰基氨基)环己烷进行热分解反应，以获得 14.2 克（73.1%）1,3-双(异氰酸甲基)环己烷和 4.7 克（20.9%）单异氰酸酯。

对比例 2

30 在用氮气取代 300mL 四颈玻璃烧瓶中的空气后，将 11.6 克（0.10 摩尔）1,6-己二胺和 72.0 克（0.80 摩尔）二甲基碳酸酯加入烧瓶中，其

中所述四颈玻璃烧瓶带有一个回流冷凝器、一个温度计、一个氮气入口接头、一个滴液漏斗和一个搅拌器。将烧瓶的温度升高到 70℃，同时搅拌内容物。随后在 30 分钟内加入 1.5 克溶解在 28% 的甲醇溶液的甲醇钠。进一步，使它们在 70℃ 下彼此反应 1 小时，然后取出一部分反应混合物用作样品，并且用 1N 盐酸对该样品进行电势滴定测量。结果是，1,6-己二胺转化率为 99.5%。而且，从使用气相色谱法对反应混合物的定量分析发现，制备 1,6-双(甲氧羰基氨基)己烷的产率为 99.5%。

然后，用下述方式对如此获得的 1,6-双(甲氧羰基氨基)己烷进行热分解。用一个 500mL 的烧瓶作为反应容器，其带有一个毛细管、一个温度计和一个带有冷凝器的分馏柱。随着 60℃ 热水流过冷凝器，将一个接受器与一个通过用冷甲醇冷却的冷阱的真空管道相连。在将得到的 1,6-双(甲氧羰基氨基)己烷注入烧瓶后，将烧瓶置于油浴中。然后，将烧瓶的压强降低到 0.67kPa，并且将油浴的温度升高到 90℃，以便蒸馏掉反应混合物的挥发部分，如未反应的甲基碳酸酯以及副产品甲醇。

然后，在反应系统中的压强回到正常压强后，将 100 克 Therm S 1000S（从 Nippon Steel Chemical Co., Ltd. 公司获得）和 0.15 克二月桂酸二丁基锡加入烧瓶中。然后，用氮气取代反应系统，然后将压强降低到 3.3kPa，并且将油浴的温度升高到 250℃。将该条件保持 1 小时。在这段时间内，发现 1,6-己二异氰酸酯没有被蒸馏，并且在烧瓶中产生了一些固体化合物。

尽管在上述说明中提供了本发明的说明性实施方案，但它们仅用于说明性目的，不应该被限制性地解释。下面的权利要求覆盖了对本领域中熟练技术人员来说显而易见的本发明的修改和变化。